BEITRÄGE
ZUR KENNTNISS DER EINFACHEN UND SUBSTITUIRTEN
CYANSÄUREÄTHER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT

VON

HUGO RICHTER

AUS BERLIN.

BERLIN 1893.

BUCHDRUCKEREI VON C. BERG, S.W., ALTE JACOB-STRASSE 35.

Seiner lieben Grossmutter

Frau Geheime Kanzlei-Inspector Minckert

in Dankbarkeit gewidmet.

Referent:

Herr **Professor Nietzky.**

Inhalts-Verzeichniss.

	Seite
Einleitung	7
Experimenteller Theil:	
Zur Darstellung des Phenylisocyanates	10
Phenylcyanat und Sulfocarbanilid	13
Phenylcyanat und Acetanilid	15
Phenylcyanat und Amide mehrbasischer Säuren	19
Phenylcyanat und Oxaminsäure	19
Phenylcyanat und Asparaginsäure	19
Phenylcyanat und Asparagin	20
o. Tolylphenylharnstoff	21
Phenylhydrazinaethylurethan	21
Phenylcyanat und Alkylhaloide	24
Phenylcyanat und Chlormethyl	25
Phenylcyanat und Benzylchlorid	26
Cyansäureäther und Hydrazine	27
Phenylnaphtylsemicarbazid	27
Triphenylsemicarbazid	28
Xylylphenylsemicarbazid	28
Pseudocumylphenylsemicarbazid	29
Orthotolylcyanat	29
α Naphtylcyanat	30
o. Tolylphenylsemicarbazid	31
o. Ditolylsemicarbazid	31
o. Tolyl β Naphtylsemicarbazid	32
p. Tolyl β Naphtylsemicarbazid	32
Symmetrischer o. Tolylbenzoylharnstoff	32
Phenylazobenzolharnstoff	33
Pseudocumylcyanat	34
Pseudocumylphenylharnstoff	35
Paratolylpseudocumylharnstoff	36
Dicumylsemicarbazid	36
Dicumylphenylbiuret	37
Secundäre Semicarbazide	38
Isopropyldiphenylsemicarbazid	40
Isoamyldiphenylsemicarbazid	40
Benzyldiphenylsemicarbazid	40
Pseudocumylisopropylphenylsemicarbazid	41
Pseudocumylisoamylphenylsemicarbazid	41
Einwirkung von Phosgen auf substituirte Aniline	42
Phosgen und m. Nitranilin	43
Dinitrodiphenylharnstoff	43
Metabromanilin und Phosgen, Metabromphenylcyanat	44
Metadibromdiphenylharnstoff	44
Mono-m-brommononitrodiphenylharnstoff	45
Monobrom-α-naphtyldiphenylharnstoff	45
Parabromanilin und Phosgen, Parabromphenylcyanat	46
Ueberblick über die erhaltenen Resultate	47

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0141

Einleitung.

Die ersten Mittheilungen über die Aether der Cyansäure finden sich in der Litteratur in den vierziger Jahren unseres Jahrhunderts. A. Wurtz und A. W. von Hofmann sind als die Entdecker dieser ungemein interessanten Körperklasse zu verzeichnen. Wurtz[1]) zeigte, dass durch trockene Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit cyansaurem Kalium die aliphatischen Aether der Isocyansäure resultiren, und die aromatischen Isocyansäureäther beschrieb zuerst A. W. v. Hofmann[2]) im Jahre 1849 in einer Mittheilung über die Eigenschaften des Isophenylcyanats oder der Anilocyansäure.

Die Fortsetzung seiner Untersuchungen musste Hofmann bis zur Entdeckung einer weniger complicirten Methode, das Phenylcyanat in grösserer Menge zu gewinnen, aufschieben. Eine solche Methode ergab bald darauf die Beobachtung desselben Forschers[3]), dass die Urethane oder Carbaminsäure-Ester bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid in Isocyanate übergehen. Immerhin lässt die Ausbeute bei diesem Processe sehr zu wünschen übrig; daher erklärt sich wohl auch der Umstand, dass ausser diesen schönen Untersuchungen Hofmann's vom Jahre 1830—1884 keine weiteren Studien über das Phenylcyanat vorliegen.

Erst seit dem Jahre 1884, nachdem W. Hentschel[4]) seine neue Methode, welche es gestattet, das Phenylcyanat

[1]) A. Wurtz, Ann. ch. phys [3] 42 p. 43.
[2]) v. Hofmann, Ann. ch. Pharm. 74, 9—33.
[3]) v. Hofmann, Ber. d. d. ch. Ges. III, 653.
[4]) Hentschel, Ber. d. d. ch. Ges. XVII, 1284.

im Grossen und ohne alle Schwierigkeit aus dem salzsauren Anilin direkt herzustellen, veröffentlicht hatte, finden wir eine Anzahl eingehender Mittheilungen über die Reaktionen dieses Körpers in der Litteratur verzeichnet.

So beschreibt Tesmer[1]) die Verbindungen des Phenylcyanates mit den polyhydrischen Alcoholen der aliphatischen Reihe, Snape[2]) dagegen die analogen Reaktionen mit aromatischen Alcoholen; B. Kühn[3]) studirte die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Amidoverbindungen.

Die Reaktionen mit Diaminen stellte Lellmann[4]) fest und die Einwirkung von halogensubstutituirten Aminen auf Phenylcyanat theilt Gattermann[5]) mit.

Sehr wichtig sind die Untersuchungen Leuckhardt's[6]) über die Mitwirkung des Aluminiumchlorid's bei diesen Reaktionen. Daran schliessen sich drei weitere Arbeiten: M. Schmidt[7]) liess Phenol und die Phenoläther auf Phenylcyanat einwirken. P. Prüssing[8]) studirte die Einwirkung des Phenylcyanates auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

Substituirte Harnstoffe der aromatischen Reihe stellte E. Wrampelmayer[9]) dar.

W. Frentzel[10]) ergänzte die Kenntniss der weniger bekannten Cyanate durch seine Untersuchungen über das Orthotolyl-Pseudocumyl- und Xylylcyanat. Die Darstellung und die Derivate des Paratolylcyanates beschreibt E. Henschel[11]). J. Riesenfeld[12]) versuchte das sogenannte Benzylcyanat aus Benzylamin und Phosgen zu erhalten. Zum Schluss will ich noch erwähnen, dass B. Kühn und

[1]) Tesmer, Ber. d. d. ch. Ges. XVIII, 968 u. 2606.
[2]) Snape, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 2428.
[3]) B. Kühn, Inaug.-Dissert. Berlin 1885.
[4]) Lellmann, Ann. 228, 199—249.
[5]) Gattermann, Ber. d. d. ch. Ges. XIX, 1639.
[6]) Leuckhardt, Ber. d. d. ch. Ges. XVIII, 874.
[7]) M. Schmidt, Inaug.-Diss., Göttingen 1886.
[8]) Prüssing, Inaug.-Diss., Göttingen 1884.
[9]) Wrampelmayer, Inaug.-Diss., Göttingen 1887.
[10]) Frentzel, Inaug.-Diss., Berlin 1888.
[11]) E. Henschel, Inaug.-Diss., Berlin 1888.
[12]) J. Riesenfeld, Inaug.-Diss., Rostock 1890.

M. Liebert[1]) eine neue Methode zur Darstellung von Phenylcyanat entdeckt haben. Sie benutzten die Ersetzbarkeit des Schwefels der Thioharnstoffe durch Sauerstoff zur Umwandlung der Senföle in Cyanate. Im letzten Verlauf dieser Arbeit veröffentlicht schliesslich Gattermann[2]) eine neue Synthese der aromatischen Cyansäureäther aus den Diazoverbindungen mit Kupferpulver.

In nachstehender Arbeit habe ich die Resultate niedergelegt, welche ich bei der Darstellung verschiedener aromatischer Isocyanate, soweit sich darüber in der Litteratur keine Aufzeichnungen finden, erhalten habe, und habe im Anschluss daran verschiedene bisher nicht dargestellte Derivate der bezüglichen Isocyansäureaether beschrieben.

[1]) B. Kühn u. M. Liebert, Ber. d. d. ch. Ges. XXIII, Heft 9.
[2]) Gattermann, Ber. d. d. ch. Ges. XXIII, 1218.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Phenylisocyanates.

In der Phenylreihe lässt sich das Isocyanat ohne Zweifel nach Hentschel's Methode ungemein leicht gewinnen, und deshalb bietet die Darstellungsweise nach Hofmann's Methode aus dem Phenylurethan heute nur noch ein historisches Interesse. Hofmann macht in seiner Beschreibung keine näheren Angaben über die Art der Ausführung der Operation, über die dabei einzuhaltenden Bedingungen und über die quantitativen Verhältnisse. Ich habe daher die Reaktion genau studirt und wiederholendlich ausgeführt, weil, wie ich weiter unten zeigen werde, in der Naphtylreihe z. B. sich Hentschel's Methode gar nicht bewährt, und weil sich für Manchen, der das lästige Arbeiten mit Phosgen vermeiden will, die Darstellungsmethode aus dem Urethan und namentlich beim Arbeiten mit kleineren Mengen angenehmer erweisen möchte. Das zu meinen Versuchen erforderliche Phenylurethan gewann ich nach der Methode von Wilm und Wischin[1]) aus Clorameisensäureäthylester und Anilin. Ich erhielt aus 100 g Clorameisensäureester 102 g reines Urethan.

Was die Wahl der Gewichtsverhältnisse von Phosphorsäureanhydrid zum Urethan betrifft, so sagt Hofmann darüber nichts. Nach meinen Erfahrungen darf die angewandte Menge Phosphorsäureanhydrid die Hälfte des

[1]) Wilm u. Wischin, Ann. 147 p. 151 f. f.

Gewichtes angewandten Urethans nicht überschreiten. So hatte ich bei einem Versuche 83 g Urethan und 71 g Phosphorsäureanhydrid angewendet, bei einem zweiten 42 g Urethan und 30 g Anhydrid, und bei beiden Versuchen erhielt ich keine Resultate, da jedesmal vollständige Verkohlung eintrat. Am besten gestaltet sich die Ausbeute, wenn man das gut getrocknete Urethan mit etwas weniger als der Hälfte seines Gewichtes schnell abgewogenen Phosphorsäureanhydrids im luftverdünnten Raume aus kleinen Retorten destillirt[1]). Man erhält so ein wasserklares, durchdringend nach Cyanat riechendes Destillat, in welchem sich aber alsbald Krystalle abzusetzen beginnen.

In der Annahme, dass sich diese Krystalle aus dem flüssigen Cyanat durch Polymerisation gebildet hätten, also ein Cyanurat vorstellten, brachte ich das ganze Destillationsprodukt auf ein Saugfilter und entfernte das flüssige Cyanat durch Waschen mit Ligroïn.

Die zurückbleibende Krystallmasse war geruchlos und stellte ein feines, weisses amorphes Pulver dar, das nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alcohol constant bei 235° schmolz. Der Schmelzpunkt stimmte also mit demjenigen des Diphenylharnstoffs überein. Dass dieser in der That vorlag, zeigte die Bestimmung des Stickstoffs, welche folgende Resultate ergab:

0,1674 g Substanz lieferten nach der Methode von Dumas[2]) bei 22° C. und 760 mm Barometerstand 20,3 cc Stickstoff

berechnet für:	gefunden:
$C_{13} H_{12} N_2 O$	
N = 13·20	13·81

Diese Entstehung des Diphenylharnstoffs aus dem Phenylcyanat ist nur möglich durch die Anwesenheit von Wasser:

[1]) Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle 10% vom angewandten Urethan.

[2]) Alle folgenden im weiteren Verlaufe dieser Arbeit angeführten Stickstoffbestimmungen wurden ebenfalls nach der Methode von Dumas ausgeführt.

$$H_2O + 2.CONC_6H_5 = CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2$$

welches dem Phosphorsäureanhydrid angehaftet haben muss. Aber selbst bei der grössten Vorsicht und beim Arbeiten mit frisch bereitetem, möglichst wasserfreiem Posphorsäureanhydrid ist es mir noch nicht gelungen, Diphenylharnstofffreies Phenylcyanat zu erhalten, eine Thatsache, welche angesichts der ungemein grossen Begierde, des Phosphorsäureanhydrids, Wasser aus der Luft anzuziehen, nicht auffallend erscheint.

Ausserdem ist das Phenylcyanat selbst, auch wenn es in luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, sehr zur Wasseranziehung geneigt, was daraus hervorgeht, dass sich beim Aufbewahren von Phenylcyanat in verschlossenen Gefässen stets nach einiger Zeit Krystalle von Diphenylharnstoff absetzen. So z. B. habe ich Phenylcyanat, welches ich für meine Versuche ausschliesslich nach der Methode von Hentschel darstellte, zweimal und dreimal beim constanten Siedepunkt von 166° rectificirt und in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt. Das Destillat hielt sich die ersten acht Tage klar, zeigte aber im späteren Verlauf, wenn auch nur in geringer Menge einen Ansatz von Diphenylharnstoffkrystallen.

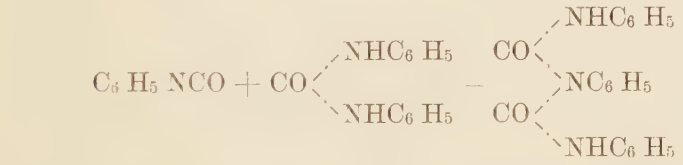
Betreffs der Darstellung des Phenylcyanates nach Hentschel's Methode will ich nur erwähnen, das ich für meine Zwecke passende Retorten, die mit der Vorlage durch Schliff luftdicht verbunden waren und einen Durchmesser von 4 cm im Lichten hatten, benutzte. Bei späteren Darstellungen benutzte ich mit grossem Vortheil zwei miteinander luftdicht verbundene Fractionirkolben von 500 cc Inhalt mit sehr weiten Ansatzröhren. Das Ansatzrohr des zweiten Kolbens diente gleichzeitig gehörig verlängert als Abzugsrohr für das Phosgen und die entweichenden Salzsäuredämpfe[1]).

[1]) Sehr vortheilhaft verwendet man zum Dichten der Kolben feuchtes Asbestpapier, da man in diesem Falle bei Verstopfungen die Röhren gleichmässig erhitzen kann.

Die Ausbeute an Cyanat bei diesem Verfahren ist eine sehr befriedigende. Man kann dieselbe bedeutend erhöhen, wenn man das salzsaure Anilin mehrere Stunden bei 140° trocknet und ausserdem den Druck des Phosgens durch Einstellen der gusseisernen Bombe in ein Wasserbad von etwa 40° C erhöht.

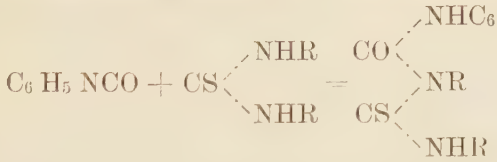
Phenylcyanat und Sulfocarbanilid.

Henschel[1]) gewann aus Harnstoffen und Phenyl- und p. Tolylcyanat additionell biuretartige Körper. So stellte er aus Phenylcyanat und Diphenylharnstoff das Triphenylbiuret dar:



Auf gleiche Weise erhielt er Diphenyl p. Tolylbiuret, p. Ditolylphenylbiuret, Tritolylbiuret, u. a. m.

In der Hoffnung, aus Phenylcyanat und geschwefelten Harnstoffen additionell gemischte Biurete nach der Gleichung:



zu erhalten, liess ich Diphenylsulfoharnstoff und Phenylcyanat aufeinander einwirken und verfuhr auf folgende Weise:

Gleiche Moleküle Phenylcyanat und Sulfocarbanilid wurden im Einschlussrohr zwei Stunden lang bei 125 bis 130° C. digerirt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck vorhanden. Der Inhalt bestand aus einer gelblichen krystallinischen Masse, welche mit einer Flüssigkeit durchsetzt

[1]) Ed. Henschel, Inaug.-Diss., 1889, Berlin.

war. Letztere wurde durch wiederholtes Auswaschen mit Ligroïn entfernt. Der Ligroïnauszug hatte charakteristischen Senfölgeruch. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Ligroïns ein etwas gelblich gefärbtes Oel, welches nunmehr den Senfölgeruch deutlich zu erkennen gab. Es musste Phenylsenföl sein. Zum Nachweis wurde dasselbe mit ätherischer Anilinlösung versetzt und der dabei entstehende krystallinische Körper erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Alcohol sowohl durch seine krystallinisch-blätterige Structur als auch durch den Schmelzpunkt 153° unzweifelhaft als Sulfocarbanilid. Die Bildung des Phenylsenföles lässt sich durch die Gleichung

$$C_6H_5NCO + CS\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix} = C_6H_5NCS + CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$$

erklären. Neben Phenylsenföl musste also noch Diphenylharnstoff entstanden sein. Es erübrigte nur, denselben nachzuweisen. Zu dem Ende wurde die auf dem Filter zurückgebliebene krystallinische Masse in Alcohol gelöst, und aus der Lösung krystallisirten feine weisse Nadeln, welche in der That die Eigenschaften und den Schmelzpunkt (235°) des Diphenylharnstoffs zeigten. Die Reaktion hatte also den gewünschten Verlauf nicht genommen, sondern es war nur ein Austausch des Schwefelmoleküles aus dem Harnstoff gegen das Sauerstoffmolekül des Cyanates eingetreten.

Eine ähnliche Umsetzung beobachteten schon Michael und Palmers[1]) welche durch mehrstündiges Kochen von Phenylcyanat mit Phosphorpentasulfid am Rückflusskühler Phenylsenföl gewannen:

$$P_2S_5 + 5(C_6H_5NCO) = 5(C_6H_5NCS) + P_2O_5$$

Es gelang mir auch nicht auf andere Weise eine Addition von Phenylcyanat an Sulfocarbanilid zu bewerkstelligen. Bei mehrwöchentlichem Stehenlassen von Sulfocarbanilid und Phenylcyanat in der Kälte tritt keine Reaktion ein.

[1]) Michael und Palmers, Amerik. chem. journ. 6, 257—260.

und beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck löst sich der Diphenylsulfoharnstoff zwar im Cyanat auf, fällt aber beim Erkalten unverändert wieder aus.

Ich habe nach diesen Resultaten die Versuche mit anderen Cyanaten und anderen Sulfoharnstoffen nicht weiter verfolgt.

Phenylcyanat und Acetanilid.

Die Einwirkung von Phenylcyanat auf Acetanilid ist schon von B. Kühn[1]) studirt worden, hat aber kein entscheidendes Resultat ergeben.

Ich habe daher von Neuem diese Versuche aufgenommen. Gleiche Moleküle Phenylcyanat und gut getrocknetes Acetanilid wurden fünf Stunden lang bei 225 bis 230° im Einschlussrohr digerirt. Beim Oeffnen des Rohres war starker Druck vorhanden und der Geruch nach Cyanat war vollständig verschwunden. Der Inhalt des Rohres wurde eine Stunde lang mit Alcohol in der Wärme behandelt und durch ein heisses Wasserfilter filtrirt. Der zurückgebliebene Körper wurde solange mit Eisessig am Luftkühler gekocht, bis sich nur noch geringe Spuren beim Verdunsten des Lösungsmittels zeigten.

Dann wurde aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt und der Körper als ein feines gelbes Pulver erhalten. Dieser Körper, den B. Kühn[2]) als Triphenylacetylbiuret ansprechen möchte, jedoch wegen der Variation der Resultate bei den Kohlen- und Wasserstoff-Bestimmungen nicht endgültig identifizirt hat, wurde der Analyse unterworfen.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs lieferten

I. 0·2022 g Substanz bei 23·5° C. und 751·5 mm Barometerstand 21·5 cc Stickstoff gefunden 11·79% N.

II. 0·1835 g Substanz bei 17·5° C. und 765·3 mm Barometerstand 18·8 cc Stickstoff gefunden 11·99% N.

[1]) B. Kühn, Ber. d. d. ch. Ges. XVIII, 1477.

[2]) B. Kühn, Inaug.-Dissert., Berlin 1885.

Die bei den Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen[1]) gefundenen Zahlen sind folgende:

I. 0,2358 g Substanz lieferten: 0,6428 g Kohlensäure und 0,1204 g Wasser.

II. 0,1728 g Substanz lieferten: 0,4616 g Kohlensäure und 0,0810 g Wasser.

III. 0,2970 g Substanz lieferten: 0,8030 g Kohlensäure und 0,1374 g Wasser.

IV. 0,1835 g Substanz lieferten: 0,4181 g Kohlensäure und 0,0686 g Wasser.

Gefunden:

	I	II	III	IV
C =	74·34	72·85	73·73	73·75 %
H =	5·6	5·2	5·13	4·93 %
N =	11·79	11·99	—	— %.

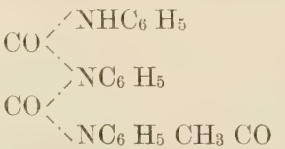
Der Durchschnitt der gefundenen Zahlen beträgt:

C = 73,66
H = 5,2
N = 11,8

er ist also bedeutend höher als der von Kühn gefundene. Kühn[2]) findet als Durchschnitt:

C = 68·6
H = 4·95
N = 11·5.

Abgesehen von der bedeutenden Abweichung der von Kühn und mir gefundenen Durchschnittszahlen dürfte schon deshalb Kühn's Auffassung, der in Rede stehende Körper sei ein Triphenylacetylbiuret



also eine einfache Addition zweier Phenylcyanatmoleküle

[1]) Diese Verbrennungen wurden sämmtlich mit einer Mischung von Bleichromat (10 Th.) und Kaliumchromat (1 Th.) ausgeführt.

[2]) B. Kühn, Inaug.-Dissert., Berlin 1885.

und eines Acetanilidmoleküles nicht zutreffen, weil diese Verbindung äusserst stabil ist. Einmal schmilzt sie erst bei sehr hohen Temperaturen, dann aber zeigt sie sich gegen Salzsäure selbst in der grössten Hitze unter Druck beständig. Ich habe den Körper mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei Temperaturen von 100°—250° C. jedesmal drei Stunden erhitzt, ohne eine Spaltung bewirken zu können. Bei jedem Versuche erhielt ich die angewandte Substanz unverändert wieder zurück.

Das vermeintliche Triphenylacetylbiuret musste sich bei diesen Versuchen in Kohlensäure, Anilin und Essigsäure gespalten haben:

$$\begin{array}{l} CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases} \\ CO\begin{cases} NC_6H_5 \\ NC_6H_5CH_3CO \end{cases} \end{array} + 3\,H_2O$$

$$2\,CO_2 + 3\,C_6H_5NH_2 + CH_3COOH$$

Ich will nicht unterlassen zu bemerken, dass bei den oben angedeuteten Spaltungsversuchen mit Salzsäure beim Oeffnen des Einschlussrohres nicht der geringste Druck zu bemerken war. Alle diese Thatsachen, namentlich aber der hohe Kohlenstoffgehalt der Verbindung sprechen dafür, dass sich Phenylcyanat und Acetanilid unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure zu einem äusserst stabilen Körper condensirt haben. Diese Condensation kann aber ihren Angriffspunkt nicht auf das Phenylcyanat, sondern nur auf das Acetanilid gerichtet haben, denn wenn der Körper auf dem Platinblech trocken erhitzt wird, so tritt der unverkennbare, stechende Geruch nach Phenylcyanat auf.

Ich habe eine den gefundenen Durchschnittszahlen entsprechende Molekularformel aufgestellt:

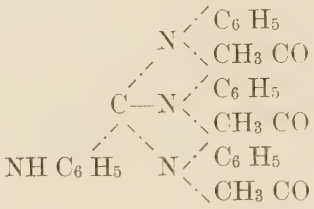
$$C_{31}H_{30}N_4O_3$$

berechnet:	gefunden:
C = 73,5	73,66
H = 5,9	5,2
N = 11,06	11,8
O = 9,54	—

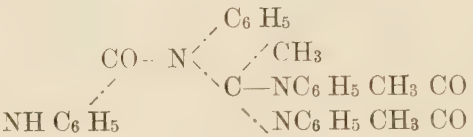
Der Körper könnte unter Wasserabspaltung aus drei Acetanilidmolekülen und einem Cyanatmolekül entstanden sein.

$$3\,C_6H_5NHCH_3CO + C_6H_5NCO = C_{31}H_{30}N_4O_3 + H_2O$$

und könnte vielleicht folgende Constitution haben:



oder wahrscheinlicher:



Die zuletzt aufgestellte Constitution zeigt eine gewisse Aehnlichkeit mit der Constitution der Harnsäure und könnte dazu verleiten, den Körper als ein Derivat der Harnsäure aufzufassen[1]).

Sei dem, wie ihm wolle, ich glaube nur den gemachten Beobachtungen zufolge behaupten zu dürfen, dass der Körper nicht Kühn's Auffassung entsprechend ein Biuret vorstellt.

Dass Kühn einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt gefunden rührt vielleicht daher, dass er, einer mündlichen Mittheilung zufolge, bei der Verbrennung des Körpers nur Kupferoxyd anwandte, während ich eine Mischung von 10 Theilen Bleichromat und 1 Theil Kaliumchromat anwandte.

---

[1]) G. Wirsing hat nach mir diesen Körper eingehender studirt und spricht ihn als Tetraphenylharnsäure an; (G. Wirsing, Inaug.-Dissert. Rostock 1891).

Phenylcyanat und Amide mehrbasischer Säuren.

Ueber die Einwirkung von Phenylcyanat auf Amide mehrbasischer Säuren finden sich in der Litteratur nur zwei kurze Angaben von B. Kühn[1]), welcher auf Phenylcyanat Oxamid und Malonamid in der Hoffnung Additionsproducte zu erhalten, einwirken liess.

Als Grund für das Misslingen seiner Versuche führt Kühn die leichte Zersetzbarkeit der Amide zweibasischer Säuren an. Zur Bestätigung dieser Annahme habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, welche im Nachstehenden beschrieben sind.

Phenylcyanat und Oxaminsäure.

Werden Oxaminsäure und Phenylcyanat auf 150° C. im Einschlussrohr erhitzt, so zeigt sich zwar beim Oeffnen des Rohrs starker Druck, der Geruch nach Cyanat ist auch verschwunden, aber im Reaktionsproduct findet sich ein Gemenge von Diphenyl- und Monophenylharnstoff, die sich aus dem Phenylcyanat und Ammoniak bezüglich Wasser gebildet haben, welch' letzteren von einer Zersetzung der Oxaminsäure herrühren. Einen gleichen negativen Erfolg hatten die mit Phtalimid und Succinamid angestellten Versuche.

Phenylcyanat und Asparaginsäure.

Gleiche Moleküle Phenylcyanat und scharf getrocknete Asparaginsäure wurden im Einschlussrohr zwei Stunden lang bei 240° C. erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war der Druck so stark, dass Explosion stattfand. Der Geruch nach Cyanat war verschwunden. Es hatte sich ein gelber,

[1]) B. Kühn, Inaug.-Dissert. 1885 Berlin.

zäher Körper gebildet, der sich in kochendem Alcohol löste. Aus der Lösung krystallisirte eine Verbindung von dem Schmelzpunkt 235°, also dem des Diphenylharnstoffs. Im Uebrigen zeigte der Körper auch sonst die Eigenschaften des Diphenylharnstoffs, namentlich den beim Erhitzen auftretenden characteristischen Cyanatgeruch. Die Bildung des Diphenylharnstoffs ist nur erklärlich durch die Annahme einer Wasserabspaltung aus dem Molekül der Asparaginsäure, da sich ja Wasser sehr leicht mit Phenylcyanat zu Diphenylharnstoff umsetzt.

Einen anderen fassbaren Körper vermochte ich nicht aufzufinden.

Phenylcyanat und Asparagin.

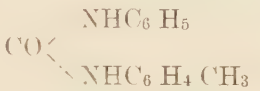
Gleiche Moleküle Phenylcyanat und Asparagin wurden zwei Stunden lang bei 160° im Einschlussrohr digerirt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck und es entwich eine grosse Menge Kohlensäure. Der Inhalt des Rohres wurde mit Alcohol in der Wärme digerirt. Hierbei war Ammoniak durch den Geruch und die Reaction mit Lakmuspapier deutlich erkennbar, später trat Anilingeruch auf. Die alcoholische Lösung schied beim Verdunsten Krystalle von Diphenylharnstoff ab, weitere fassbare krystallinische Producte konnte ich nicht erhalten. Was den Verlauf der Reaction betrifft, so hat sich aus dem Asparagin offenbar Ammoniak und Wasser abgespalten, welch' letzteres die Bildung des Diphenylharnstoffes aus dem Carbanil herbeigeführt hat. Ob die Kohlensäure aus dem Molekül des Phenylcyanates oder des Asparagins herrührt, ist wohl nicht gut zu entscheiden. Die erste Annahme ist die wahrscheinlichere; es lässt sich dabei auch das Auftreten des Anilins leicht erklären:

Das Phenylcyanat hat mit überschüssigem Wasser sich zu Kohlensäure und Anilin umgesetzt:

$$H_2O + CO\,NC_6H_5$$

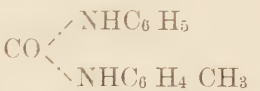
welch' letzteres nicht die genügende Menge Phenylcyanat zur Bildung des Diphenylharnstoffes gefunden hat.

o. Tolylphenylharnstoff.



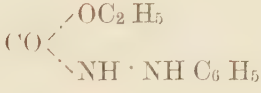
Dieser bereits von Huhn[1]) durch Erwärmen von Carbophenyl-Tolylimid mit verdünntem Weingeist dargestellte Körper wurde von mir aus Carbanil und o. Toluidin direkt erhalten.

Er bildet sich sofort, wenn man eine ätherische Lösung von Phenylcyanat mit einer ebensolchen von o. Toluidin versetzt. Der erhaltene Körper ist in Alcohol leicht löslich und krystallisirt daraus in blumenkohlartigen rein weissen Warzen. Der Körper, dem die Formel:



zukommt, wurde wiederholt aus Benzol umkrystallisirt und zeigte den constanten Schmelzpunkt bei 204°. Huhn giebt den Schmelzpunkt 212° an.

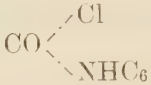
Phenylhydrazinäthylurethan[2]).



[1]) Huhn, Ber. d. d. chem. Ges. XIX 2410.

[2]) Ich muss an dieser Stelle bemerken, dass nachdem ich den experimentellen Theil dieser Arbeit schon im Juli 1889 geschlossen hatte, dieser Körper auch von E. Fischer (Ber. d. d. chem. Ges. XXII 1935) beschrieben wird und zuletzt von G. Heller (Ann. 263 p. 269) studirt worden ist.

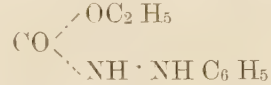
Snape[1]) erhielt bei der Einwirkung von Phosgen auf Phenylhydrazinchlorhydrat die Verbindung von Phenylcyanat mit Salzsäure, das sogenannte Leuckhardt'sche Phenylcarbaminsäurechlorid



also nicht das gewünschte Cyanat des Phenylhydrazins

$$CON - NHC_6H_5.$$

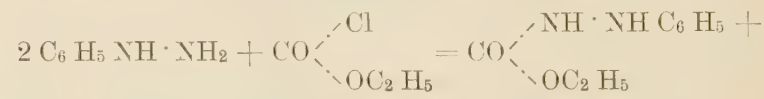
Ich hielt es deshalb für angebracht, festzustellen, ob sich vielleicht letztgenanntes Cyanat aus dem Aethylkohlensäureäther des Phenylhydrazins, dem Phenylhydrazinäthylurethan durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid darstellen liesse. Zu dem Ende stellte ich erst das nach mir auch von E. Fischer dargestellte Phenylhydrazinäthylurethan



auf folgende Weise dar:

Phenylhydrazin (5 g) und Chlorameisensäure-Ester (10 g) wurden in einem Kolben mit langem Abzugsrohr in stark verdünnten ätherischen Lösungen zusammengebracht. Sofort wurde das salzsaure Salz des Phenylhydrazins abgeschieden und an der Pumpe abgesaugt.

Das ätherische Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten schöne gelbe Nadeln, die aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 85° (uncorrigirt) zeigten. Der Körper ist entstanden zu denken nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5NH \cdot NH \cdot HCl$$

er ist also ein Phenylhydrazinäthylurethan.

[1]) Snape, Chem. Soc.. 1886 I, 254—260.

Eine Stickstoffbestimmung ergab den gewünschten Beleg für die Zusammensetzung des Körpers.

0,3551 g Substanz lieferten bei 756,5 mm Barometerstand und 14° C.: 49·5 cc Stickstoff.

Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung lieferten:

0,1946 g Substanz 0,4238 g Kohlensäure und 0,1146 g Wasser

berechnet für:	gefunden:
$C_9 H_{12} N_2 O_2$	
$C = 60·0\ \%$	$59·3\ \%$
$N = 15·5\ \%$	$15·37\ \%$

Der Versuch, aus diesem Urethan durch Phosphorsäureanhydrid das gesuchte Cyanat abzuspalten, hatte leider nicht den gehofften Erfolg. Der Process hätte sich nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases} OC_2 H_5 \\ NH \cdot NH\, C_6 H_5 \end{cases} + P_2 O_5 = CON \cdot NH \cdot C_6 H_5 + C_2 H_5 OH + P_2 O_5$$

vollziehen müssen. Obwohl jedoch bei der Destillation deutlicher Geruch nach Cyanat zu bemerken war, gelang es nicht, ein solches zu isoliren, da das Urethan wegen seiner leichten Zersetzbarkeit leicht zur Verkohlung neigt.

Auch eine Destillation der mit Glaspulver vermischten Körper im luftverdünnten Raum hatte keinen besseren Erfolg. Wendet man aber statt Phosphorsäureanhydrid Zinkchlorid an, das durch Erhitzen vollständig vom Wasser befreit ist, so destilliren einzelne kleine nach Cyanat riechende Tropfen über, die bei dem Berühren mit Anilin zu einem weissen im Wasser unlöslichen Körper erstarren.

Dieser Körper ist aber Diphenylharnstoff (Schmelzpunkt 235°); es hat sich also analog Snape's Beobachtungen nur Phenylcyanat gebildet.

Das gesuchte Hydrazincyanat scheint darnach nicht zu existiren.

Phenylcyanat und Alkylhaloide.

Hentschel[1]) beobachtete bei seiner Darstellungsweise des Phenylcyanates aus salzsaurem Anilin und Phosgen, dass das Phenylcyanat die Eigenschaft besitze, Salzsäure zu binden und er betrachtete diese Verbindung als salzsaures Phenylcyanat $C_6H_5NCOHCl$, welches beim Erhitzen unter Abgabe der gebundenen Salzsäure wieder in Phenylcyanat überginge. Wie indess Leuckhardt[2]) nachwies, ist die in Rede stehende Verbindung als ein monophenylirtes Carbaminsäurechlorid, in diesem Falle als Monophenylharnstoffchlorid

$$CO\begin{cases} Cl \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

aufzufassen, welches beim Erhitzen in seine Componenten HCl und C_6H_5NCO zerfällt.

Es lag nun der Gedanke nahe, zu versuchen, ob nicht das Phenylcyanat ebenso wie es Salzsäure zu binden vermag, auch mit organischen Alkylen zusammenzutreten im Stande sei, z. B. mit Chlormethyl, Chloraethyl, Chlorbenzyl u. s. w.; es hätten dabei die bezüglichen Harnstoffchloride entstehen müssen:

I. $$CH_3Cl + CONC_6H_5 = CO\begin{cases} Cl \\ NC_6H_5CH_3 \end{cases}$$

II. $$C_2H_5Cl + CON.C_6H_5 = CO\begin{cases} Cl \\ NC_6H_5C_2H_5 \end{cases}$$

III. $$C_6H_5CH_2Cl + CON.C_6H_5 = CO\begin{cases} Cl \\ N\begin{cases} C_6H_5 \\ CH_2C_6H_5 \end{cases} \end{cases}$$

Ich will gleich bemerken, dass mir von den angewandten Chloriden die Reaktion nur mit dem Benzylchlorid gelang.

[1]) Hentschel, Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 284.
[2]) Leuckhardt, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 873.

Phenylcyanat und Chlormethyl.

Chlormethyl, aus getrockneter gasförmiger Salzsäure und reinstem Methylalcohol unter Mitwirkung geschmolzenen und gepulverten Chlorzinks entwickelt, wurde durch einen mit Aetzkalk beschickten Trockenthurm, und von da solange in eine ätherische Lösung von Phenylcyanat geleitet, bis die Gasblasen unabsorbirt entweichen. Während der Operation setzten sich an den Wandungen des mit der ätherischen Lösung gefüllten Cylinders einige Krystalle ab, welche sich bei näherer Prüfung als Diphenylharnstoff erwiesen.

Die ätherische Lösung wurde einige Tage stehen gelassen und nunmehr, als sich keine Krystalle mehr absetzten, der Aether an der Luft verdunsten gelassen: es hinterblieb nur reines Phenylcyanat. Es hatte also keine Reaktion stattgefunden.

Die Bildung des Diphenylharnstoffes erklärt sich aus der Anwesenheit einer im Aether befindlich gewesenen geringen Menge Wassers. Der Theorie nach hätte der Körper

$$CO\begin{matrix}\nearrow Cl \\ \searrow NC_6H_5 . CH_3\end{matrix}$$

entstehen müssen, derselbe ist schon von Michler[1]) aus Methylamin und Phosgen erhalten worden

$$COCl_2 + 2\,C_6H_5NHCH_3 = CO\begin{matrix}\nearrow Cl \\ \searrow NC_6H_5CH_3\end{matrix} + C_6H_5NHCH_3\,HCl$$

als ein krystallinischer bei 88° schmelzender Körper, welcher sich unzersetzt destilliren lässt.

Ebensowenig fand eine Reaktion statt bei Einwirkung von Chloraethyl auf Phenylcyanat.

Es war hiernach wenig wahrscheinlich, dass bei Behandlung von Phenylcyanat mit Jodmethyl eine Reaktion nach der Gleichung:

[1]) Michler, Ber. d. d. chem. Ges. XII, 1163.

$$CH_3\,J + C_6\,H_5\,NCO = CO\begin{<}{J}{NC_6\,H_5\,CH_3}$$

stattfinden würde. Nichtsdestoweniger glaubte ich, den Versuch nicht unangestellt zu lassen.

Ich erhitze Jodmethyl mit Phenylcyanat mehrere Stunden lang am Rückflusskühler, ohne eine Einwirkung zu beobachten und selbst nach dreistündigem Digeriren unter Druck bei 180° resultirte eine etwas braun gefärbte Flüssigkeit, welche sich bei näherer Prüfung als unangegriffenes Jodmethyl und unverändertes Cyanat erwies, worin etwas Jod, herrührend aus der Zersetzung des Jodmethyls aufgelöst war. Ganz anders nun verläuft die Reaction bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenylcyanat.

Phenylcyanat und Benzylchlorid.

Kocht man Benzylchlorid mit Phenylcyanat einige Stunden lang am Rückflusskühler, so verschwindet der Cyanatgeruch als auch der Geruch nach Benzylchlorid, es bildet sich eine dunkelgrüne, zähe, syrupöse, chlorhaltige Masse, welche schön hyazinthartig riecht, aber selbst nach monatelangem Stehen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der ermittelte Chlorgehalt stimmt für die Formel des Benzylharnstoffchlorids

$$CO\begin{<}{Cl}{NC_6\,H_5\,CH_2\,.\,C_6\,H_5}$$

Es gaben nach dem Verfahren von Carius:

1) 0,2045 g Substanz 0,1140 g Chlorsilber
2) 0,3070 g Substanz 0,1845 g Chlorsilber

	gefunden:		berechnet:
	1	2	
Cl	13,71	14,62	14,42

Henschel[1]) hat bereits ein Benzylharnstoffchlorid aus Benzylanilin und Phosgen dargestellt

[1]) Henschel, Inaug.-Dissert., Berlin 1889, p. 45.

$$COCl_2 + C_6H_5CH_2NH \cdot C_6H_5 = CO \begin{cases} Cl \\ N \begin{cases} C_6H_5 \\ CH_2C_6H_5 \end{cases} \end{cases}$$

$$+ HCl$$

Er beschreibt dasselbe aber nur als einen krystallinischen bei 49° schmelzenden Körper von grüner Farbe.

Obwohl ich den Körper nicht zur Krystallisation bringen konnte, steht wohl die Identität beider Körper ausser Frage.

Cyansäureäther und Hydrazine.

Die Hydrazine, sowohl der aliphatischen, als auch der aromatischen Reihe sind im Stande, sich mit den Cyansäureäthern zu verbinden. Emil Fischer[1]) erhielt das Methyl- und Aethylphenylsemicarbazid, auch gebrauchte dieser Forscher zum ersten Male den Namen „Semicarbazid" für diese Klasse von Additionsproducten der Hydrazine.

Im Nachstehenden habe ich einige neue Semicarbazide beschrieben.

Phenylnaphtylsemicarbazid.

Eine ätherische Lösung von Naphtylhydrazin wurde mit der äquivalenten Menge in Aether gelösten Phenylcyanats zusammengebracht und die Flüssigkeit sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit schied sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, das aus Alcohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 192° zeigte.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0,2673 g Substanz bei 752 mm Barometerstand und 20° C 35·5 cc Stickstoff.

berechnet:	gefunden:
für $C_{17}H_{15}N_3O$	
N = 15,1 %	15,0 %

[1]) Emil Fischer, Ber. VIII, 1587.

Die Bildung des Semicarbazides erklärt sich aus folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7NH.NH_2 + C_6H_5NCO = CO\begin{matrix}\nearrow NHC_6H_5\\ \searrow NH.NHC_{10}H_7\end{matrix}$$

Triphenylsemicarbazid.

$$C_6H_5NHNH_2 + C_6H_5NCO = CO\begin{matrix}\nearrow NHC_6H_5\\ \searrow NHN(C_6H_5)_2\end{matrix}$$

Das Triphenylsemicarbazid entsteht aus Diphenylhydrazin und Phenylcyanat. Das Diphenylhydrazin[1]) gewann ich aus Diphenylamin durch Umwandlung desselben in Nitrosodiphenylamin, das mit Zinkstaub und Essigsäure am Rückflusskühler das Hydrazin liefert. Das Carbazid krystallisirt aus Alcohol in feinen weissen Nadeln, die bei 193° schmelzen.

Bei der Analyse ergaben 0,3314 g Substanz bei 758 mm Druck und 22·5° C 41·5 cc Stickstoff.

berechnet:	gefunden:
für $C_{19}H_{17}N_3O$	
$N = 13{,}86\ \%$	$14{,}28\ \%$

Xylylphenylsemicarbazid.

Das Xylylhydrazin stellte ich nach Analogie der Methode von V. Mayer und P. Lecco[2]) dar, indem ich 10 g Xylidin in 200 g concentrirter Salzsäure löste, unter starker Abkühlung 7·5 g Kaliumnitrit gelöst in 50 cc Wasser hinzufügte, und zu dem Gemisch 45 g Zinnchlorür in 45 g concentrirter Salzsäure gelöst hinzugab. Aus dem entstandenen salzsauren Salz setzte ich die Base durch Behandeln mit Alcali und

[1]) Vgl. Otto N. Witt, Ber. d. d. chem. Ges. VIII 856 u. E. Fischer Ber. IX, 1840

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2976.

Ausschütteln mit Aether in Freiheit. Ich erhielt indess nur geringe Ausbeuten an Hydrazin, die mir jedoch gestatteten, das Carbazid als feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 243° zu erhalten. Leider musste wegen der geringen Ausbeute von einer Analyse Abstand genommen werden.

Pseudocumylphenylsemicarbazid.

$$CO\begin{cases} NHC_9H_{11} \\ NHNC_6H_5 \end{cases}$$

Der Körper entsteht, wenn ätherische Lösungen von Phenylcyanat und Cumylhydrazin vermischt werden und fällt in weissen Flocken aus. Er ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und wurde daraus umkrystallisirt in seidenglänzenden verfilzten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 218° gefunden wurde.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0,1045 Substanz bei 758 mm Druck und 10° C. 14·2 cc Stickstoff.

Theorie:	Versuch:
$N = 15·7\ \%$	$16·2\ \%$

Orthotolylcyanat.

Das Orthotolylcyanat ist bisher nur nach der Methode von Hofmann aus dem o. Tolylurethan mit Phophorsäureanhydrid dargestellt worden.

Die Darstellung nach dieser Methode wird zuerst von Girard[1]) und später von W. Frentzel[2]) beschrieben.

Ich versuchte die Darstellung des Cyanates nach der Methode von Hentschel aus salzsaurem o. Toluidin und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. VI, 445.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 411.

Phosgen. Das salzsaure o. Toluidin wurde aus der reinen Base durch Hinzufügen der berechneten Menge Salzsäure sehr rein gewonnen. Es krystallisirt in schönen prismatischen Nadeln, die den Schmelzpunkt 207—208° zeigen. Das im Phosgenstrom überdestillirte o. Tolylcyanat ist eine wasserhelle, schön lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 185° und reizt die Augen stark zu Thränen.

α Naphtylcyanat.

Ueber das Naphtylcyanat finden wir bereits einige kurze Angaben in der Litteratur vor. A. W. von Hofmann[1]) beschreibt die Eigenschaften und einige Reaktionen dieses Cyanates, sein Verhalten zu Wasser und Ammoniak, und seine leichte Polymerisationsfähigkeit durch Triaethylphosphin. Vincent Hall[2]) hat das Naphtylcyanat zuerst in sehr geringer Menge erhalten.

Es gelang mir, auch dieses Cyanat nach der Methode von Hentschel aus Naphtylaminchlorhydrat und Phosgen zu erhalten.

Das salzsaure Naphtylamin hat aber die Eigenschaft, mit ungeheuerer Leichtigkeit zu sublimiren und dann die Retortenhälse und Abzugsröhren vollständig zu verstopfen.

Wegen dieser unliebsamen Eigenschaften war die Ausbeute an Cyanat sehr gering und musste ich mich damit begnügen, das auf diesem Wege erhaltene Naphtylcyanat durch einige Reaktionen zu identifiziren..

Dagegen erhielt ich aus dem Naphtylurethan bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid eine reichlichere Menge des Cyanates. Das Naphtylurethan erhielt ich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Naphtylamin in ätherischer Lösung als einen weissen, bei 79° schmelzenden Körper.

---

[1]) Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. III. 653.

[2]) Vincent Hall, London. R. S. Proc. IX, 365.

o. Tolylphenylsemicarbazid.

Dieses Carbazid wird erhalten nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH.NH_2 + C_6H_4(CH_3)CNO = CO\begin{cases} NH(C_6H_4)(CH_3) \\ NH.NH(C_6H_5) \end{cases}$$

wenn man Phenylhydrazin und o. Tolylcyanat in ätherischen Lösungen zusammenbringt.

Es ist ein in feinen seidenglänzenden Nadeln aus Alcohol krystallisirender Körper, und hat den Schmelzpunkt 240°. Bei der Analyse lieferten:

0,3438 g Substanz bei 758·5 mm Barometerstand und 23·5° C. 55 cc Stickstoff.

berechnet:	gefunden:
für $C_{14}H_{15}N_3O$	
$N = 17{\cdot}42\%$	$17{\cdot}91\%$

Derselbe Körper entsteht auch durch Vereinigung von Phenylcyanat und o. Tolylhydrazin in ätherischen Lösungen.

---

o. Ditolylsemicarbazid.

$$CO\begin{cases} NH(C_6H_4)(CH_3) \\ NH.NH(C_6H_4)(CH_3) \end{cases}$$

Es wird erhalten aus ätherischen Lösungen von o. Tolylhydrazin und o. Tolylcyanat als ein in feinen weissen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 249°. Es ist leicht löslich in Alcohol, schwerer löslich in Eisessig.

Bei der Analyse lieferten:

0,3495 g Substanz bei 760 mm Barometerstand und 22·5° C 53·5 cc Stickstoff.

berechnet:	gefunden:
für $C_{17}H_{17}N_3O$	
$N = 16{\cdot}47\%$	$17{\cdot}26\%$

---

o. Tolyl β naphtylsemicarbazid.

Man erhält dieses Carbazid aus β Naphtylhydrazin und o. Tolylcyanat in feinen weissen Nadeln. Dieselben sind sehr schwer löslich in Alcohol, leichter löslich in Eisessig und zeigen daraus umkrystallisirt den Schmelzpunkt 215°.

Bei der Analyse ergaben:

0,1475 g Substanz bei 757·5 mm Barometerstand und 27° C. 20,3 cc Stickstoff.

berechnet:	gefunden:
für $C_{18} H_{17} N_3 O$	
N = 14·43%	15·1%

p. Tolyl β naphtylsemicarbazid.

Das zu diesen Versuchen erforderliche p. Tolylcyanat stellte ich nach dem Vorgange E. Henschel's aus dem salzsauren p. Toluidin und Phosgen dar.

Das Carbazid bildet aus Alcohol umkrystallisirt, feine, weisse Nadeln, vom Schmelzpunkt 187°.

Bei der Analyse ergaben:

0,1943 g Substanz bei 760·5 mm Barometerstand und 17·5° C. 24·5 cc Stickstoff.

berechnet:	gefunden:
für $C_{18} H_{17} N_3 O$	
N 14,43 %	14,58%

Symmetrischer o. Tolylbenzoylharnstoff.

Dieser Harnstoff entsteht, wenn gut getrocknetes Benzamid mit einem Molekül o. Tolylcyanat in einem Kölbchen mit Luftkühler einige Zeit lang zusammengeschmolzen wird. Dieser Körper wurde aus heissem Alcohol umkrystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt bei 210°. Die Entstehung des Harnstoffes kann man sich nach folgender Gleichung denken:

$$C_6H_4(CH_3)NCO + C_7H_5ON.H_2 \quad CO\begin{cases} NH(C_6H_4)(CH_3) \\ NH\,C_7H_5O \end{cases}$$

Die bei der Analyse erhaltene Zahl entspricht der Formel:

$$C_{15}H_{14}N_2O_2$$

0,1306 g Substanz lieferten bei 760 mm Barometerstand und 24° C. 13·5 cc Stickstoff.

	berechnet:	gefunden:
	$C_{15}H_{14}N_2O_2$	
N	11·02	11·57

Phenylazobenzolharnstoff.

$$CO\begin{cases} NHC_6H_4N \quad N \quad C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Setzt man zu einer ätherischen Lösung von Amidoazobenzol eine aequivalente Menge Phenylcyanat so scheidet sich sofort ein dunkelrother Farbstoff in Flocken aus, der den Schmelzpunkt bei 180° zeigt.

Aus dem Filtrat krystallisirt der Harnstoff in kleinen orangegelben Nadeln, die aus verdünntem Alcohol umkrystallysirt eine seidenglänzende verfilzte Masse bilden und bei 215° schmelzen. Versuche, den Körper durch Erhitzen im geschlossenen Rohr zu gewinnen, waren ohne Erfolg, die ganze Masse verharzt vollständig.

Bei einer Stickstoffbestimmung ergaben:

1,0722 g Substanz bei 763 mm Druck und 12° C. 10·855 cc Stickstoff.

	berechnet:	gefunden:
	für $C_{19}H_{16}N_4O$	
N	17·72%	17·82%

Pseudocumylcyanat.

$C_9 H_{11} CON$.

W. Frentzel[1]) hat das Cumylcyanat aus dem Pseudocumidin nach der Hofmann'schen Methode dargestellt. Zu diesem Zwecke stellte er zuerst das Pseudocumylurethan dar, und gewann daraus durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid das Cyanat, jedoch in sehr schlechter Ausbeute. Er erhielt im Allgemeinen nur 4—5% des angewendeten Urethans. Es gelang mir, das Cyanat der Cumylreihe direct aus dem salzsauren Cumidin und Phosgen darzustellen. Als Ausgangsmaterial benützte ich ein technisches Pseudocumidin, welches ich den Farbwerken von Meister, Lucius und Brüning verdanke. Zur Reinigung löste ich die Base zunächst in warmen Alcohol und erhielt aus der Lösung durch Ausfällen mit Wasser ein rein weiss gefärbtes Product vom Schmelzpunkt 63° C., demselben auch von W. Frentzel angegebenen. Durch Auflösung in der berechneten Menge concentrirter Salzsäure wurde die Base in das schön in Nadeln krystallisirende salzsaure Salz verwandelt, welches an der Pumpe abgesaugt, auf einen Thontteller gebracht und dann im Trockenschrank getrocknet wurde. Beim Behandeln des salzsauren Cumidins[2]) mit Phosgen, das analog der Darstellung des Phenylcyanates in einer gusseisernen Bombe gasförmig condensirt war, entsteht zunächst nur der Dicumylharnstoff zum Theil in prachtvollen büschelförmigen Nadeln vom Schmelzpunkte 290°, der mit dem von M. Conrad und Limpach,[3]) die den Körper aus Pseudocumidin und Acetessigester gewannen, übereinstimmt, während Frentzel denselben zwischen 260° und 270° angiebt. Behandelt man den stark erhitzten Dicumylharnstoff noch einmal mit Phosgen, so sammelt sich das braun gefärbte Cumylcyanat flüssig in der Vorlage an und wird nach dem Austreiben des überflüssigen Phos-

[1]) W. Frentzel, Inaug.-Dissert. Berlin 1888.

[2]) Alle Versuche, das Cyanat aus der Base direct zu gewinnen, waren ohne Erfolg.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 528.

gens und der gebundenen Salzsäure durch Fractioniren beim constanten Siedepunkt 225° rein gewonnen. Es ist eine wasserklare, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die in stärkerem Maasse als die vorherbeschriebenen Cyanate die Eigenschaft hat, sich durch längeres Stehen zu polymerisiren und ein festes Cyanat abzuscheiden. Der Geruch ist eigenthümlich pfeffermünzartig. Die Ausbeute beträgt nach meinem Verfahren 20% des angewendeten salzsauren Salzes.

Eine Stickstoffbestimmung erweist den Körper als das erwartete Cumylcyanat.

0,1454 g Substanz ergaben bei 11° C. und 758·5 mm Barometerstand 11 cc feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_9 H_{11} CNO$

	Theorie:	Versuch:
N	8,69%	8,99%

Pseudocumylphenylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NHC_9H_{11} \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

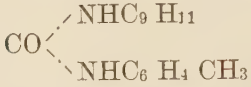
Der Körper wird erhalten durch Einwirkung äquivalenter Mengen Anilin und Pseudocumylcyanates in ätherischer Lösung. Aus Alcohol umkrystallisirt scheidet er sich in feinen weissen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°.

Bei einer Stickstoffbestimmung ergaben:

0,1712 g bei 100° getrockneter Substanz bei 6° C. und 749 mm Barometerstand 16,6 cc Stickstoff.

	Berechnet:	gefunden:
	für $C_{16} H_{17} N_2 O$	
N	11,02	11,64

Paratolylcumylharnstoff.



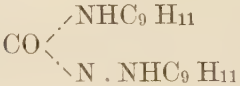
wird in analoger Weise durch Vermischen von gleichen Molekülen Paratoluidin und Cumylcyanat in ätherischen Lösungen gewonnen. Der Körper scheidet sich sofort in feinen weissen Nadeln ab, die aus Alcohol, in dem er sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt wurde bei 220° gefunden.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,0696 g Substanz erzeugten 7·5 cc Stickstoff bei 770 mm Druck und 11° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 13·02	12·84

Dicumylsemicarbazid.



Der Körper entsteht beim Vermischen der ätherischen Lösungen äquivalenter Mengen von Cumylcyanat und Cumylhydrazin. Das Cumylhydrazin wurde nach der Methode von S. Haller[1]) aus Pseudocumidin gewonnen. Das Semicarbazid fällt in Flocken geballt aus, und ist schwach rothgelb gefärbt. Aus verdünntem Alcohol krystallisirt der Körper in sternförmig gruppirten Warzen und zeigt den Schmelzpunkt unter Verflüchtigung bei 240°.

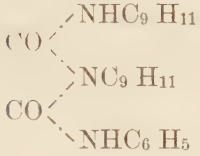
Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0,1055 g Substanz 12,0 cc Stickstoff bei 761 mm Druck und 10° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 13·6%	13·1%

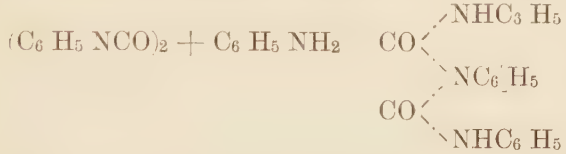
[1]) Haller, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 91.

Dicumylphenylbiuret.



Um die Frage der Existenz eines Dicyanates zu beweisen hat A. W. Hofmann[1]) bereits durch Anlagerung eines Moleküls Amin an ein Molekül Dicyanat substituirte Biurete erhalten.

Den Vorgang versinnlicht folgende Gleichung:



Eduard Henschel[2]) stellte fest, dass sich die substituirten Biurete auch durch Vereinigung von Diharnstoffen mit Cyanat darstellen lassen, und erhält auf diese Weise sogar ein dreifach substituirtes Biuret mit verschiedenen Radicalen. Durch Vereinigung von Dicumylharnstoff mit Phenylcyanat zu gleichen Molekülen erhielt ich das Dicumylphenylbiuret.

Man kocht nach dem Eintragen des Harnstoffes in das Phenylcyanat solange, bis eine klare Lösung entsteht, die nach längerem Stehen zu einer grauen krystallinischen Masse erstarrt. Durch Auswaschen mit Ligroin entfernt man das überschüssige Phenylcyanat und krystallisirt den Körper aus heissem verdünnten Alcohol um. Kleine weisse Tafeln, die bei 123° schmelzen. Der erstarrte und wieder geschmolzene Körper nimmt einen höheren Schmelzpunkt an. Die Schmelztemperatur erhöht sich bis 235°, der Körper erleidet also in der Hitze eine Zersetzung, vielleicht

[1]) v. Hofmann, Annalen Chem. Pharm. Suppl. I, 57.
[2]) E. Henschel, Inaug.-Dissert. Berlin 1888.

in Phenylcyanat und Monocumylharnstoff.[1]) Eine Analyse des Stickstoffs stimmt auf die Formel

$$C_{26} H_{29} N_3 O_2$$

Es ergaben 0,1760 g Substanz bei 765 mm Druck und 12° C. 16·0 cc Stickstoff.

Theorie:	Versuch:
N 10,12%	10,86%

Secundäre Semicarbazide.

Während von A. Michaelis und Philips[2]) bereits eine Anzahl von secundären Semicarbaziden beschrieben sind, schien es von Interesse, auch die Reactionsproducte der aromatischen Cyanate mit den secundären Hydrazinen der Fettreihe zu untersuchen und zu studiren. Zu dem Ende wurden die betreffenden Hydrazine nach der Methode von A. Michaelis durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf Natriumphenylhydrazin gewonnen. Der Mechanismus der Reaktion ist folgender: $C_6 H_5 Na . N . N H_2 + Akx = C_6 H_5 AkN NH_2 + Nax$ (Ak = Alkyl, x = Halogen). 60 g Phenylhydrazin befinden sich in einer kleinen, mit dem Hals nach oben gerichteten tubulirten Retorte. Die Retorte ist luftdicht mit einer tubulirten Vorlage, diese wiederum mit einem Chlorcaliumrohr und einer zur Sicherheit eingeschalteten dreifach tubulirten Flasche verbunden, die mit der Quecksilberluftpumpe in Verbindung steht. Nachdem man langsam 8 g Natrium in erbsengrossen Stücken eingetragen hat, wobei man den Inhalt der Retorte im Oelbade auf 130—140° C. hält, steigert man die Temperatur allmählig auf 160°, um alles Natrium in Lösung zu bringen und leitet einen Strom trocknen Wasserstoffgases durch den ganzen Apparat. Nach vollständiger Lösung richtet man den Retortenhals nach abwärts und destillirt im luftverdünnten Raum bei etwa 220 mm Druck das nicht in

[1]) E. Henschel konstatirte bei seinen Biureten dieselbe Eigenschaft.

[2]) Michaelis und Philips, Annalen Chem. Pharm. 252.

Reaktion getretene Phenylhydrazin, sowie das gebildete Anilin ab, indem man die Temperatur nicht über 210° steigen lässt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Retorte mit wasserfreiem Benzol übergossen und dann die Retorte unter einer Benzolschicht zerschlagen. Diese an sich einfache Synthese gelingt nur bei der genauesten Einhaltung aller Vorsichtsmassregeln, da die Verbindung die Eigenschaft hat, sich sehr leicht unter Feuererscheinung zu zersetzen.

Bei der Darstellung der Alkylderivate des Natriumphenylhydrazins befolgte ich immer dieselbe Methode. Man bringt das Natriumphenylhydrazin in einen geräumigen Kolben der mit Rückflusskühler versehen ist und setzt trockenes Benzol zu. Lässt man dann das Alkylhaloidtropfenweise hinzufliessen, so tritt die Reaktion nur zum geringen Theil in der Kälte ein, muss vielmehr durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden. Das Reaktionsprodukt wird darauf im Scheidetrichter mit einem gleichen Volumen Wasser geschüttelt und dann die Benzolschicht von der wässerigen Lösung abgehoben. Darauf giebt man von neuem etwas Wasser, und dann concentrirte Salzsäure hinzu. Der grösste Theil der Base befindet sich nun als salzsaures Salz in der wässrigen Lösung und wird daraus durch Eindampfen bis auf 1/4 Volumen schön krystallisirend erhalten. Die Base wird aus dem salzsauren Salze mittelst Alcali in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Durch Einwirkung von Phenyl- und Cumylcyanat auf verschiedene Derivate des Natriumphenylhydazins gewann ich die im Folgenden beschriebenen secundären Hydrazinderivate von der allgemeinen Formel:

$$CO\begin{cases} NH \cdot R \\ NH \cdot N \cdot C_6H_5 \cdot R \end{cases}$$

Zu bemerken ist im Allgemeinen, dass die secundären Semicarbazide nicht so schnell wie die primären beim blossen Vermischen der ätherischen Lösungen ihrer Componenten entstehen, sondern alle erst nach einiger Zeit aus der Lösung krystallinisch niederfallen.

Isopropyldiphenylsemicarbazid

entsteht bei der Vereinigung von Isopropylphenylhydrazin mit Phenylcyanat als weisser krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 230°. Aus Aether umkrystallisirt in weissen Nadeln anschiessend.

Bei der Analyse des Stickstoffs ergaben:

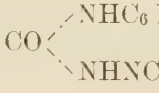
0,3011 g Substanz bei 763 mm Druck und 10° C. 40,0 cc Stickstoff.

für $C_{16} H_{19} N_3 O$

	Theorie:	Versuch:
N	15·61 %	15·97 %

Auf analoge Weise wurden die übrigen im Folgenden beschriebenen Körper erhalten.

Isoamyldiphenylsemicarbazid.



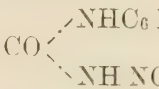
Weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkte 220°. Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0,1382 g Substanz bei 761 mm Druck und 9° C. 16·4 cc Stickstoff

für $C_{18} H_{23} N_3 O$

	Theorie:	Versuch:
N	14,14 %	14·29 %

Benzyldiphenylsemicarbazid.



Aus Benzol umkrystallisirt rein weiss krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 163°.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0,3122 g Substanz bei 748 mm Druck und 11° C. 35,1 cc Stickstoff

für $C_{20}H_{19}N_3O$

	Theorie:	Versuch:
N	13·22 %	13·23 %

Pseudocumylisopropylphenylsemicarbazid.

$$CO\begin{cases} NHC_9H_{11} \\ NH.NC_6H_5(C_3H_7) \end{cases}$$

Dieser Körper entsteht erst nach dem Eindampfen des Reactionsgemisches und wird dann aus Alcohol als weisses krystallinisches Pulver erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 155°.

Die Stickstoffbestimmung entsprach der Formel:

$C_{19}H_{25}N_3O$

Es ergaben 0,2284 g Substanz bei 761 mm Druck und 8° C. 26,4 cc Stickstoff.

	Theorie:	Versuch:
N	13·5 %	13·9 %

Pseudocumylisoamylphenylsemicarbazid.

$$CO\begin{cases} NHC_9H_{11} \\ NH.NC_6H_5(C_5H_{11}) \end{cases}$$

Feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 215°, löslich in Alcohol.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0,1246 g Substanz bei 757 mm Druck und 12° C. 13·6 cc Stickstoff.

	berechnet:	gefunden:
	für $C_{21}H_{29}N_3O$	
N	12,39 %	12,12 %

Einwirkung von Phosgen auf substituirte Aniline.

Die jüngsten Untersuchungen von A. Michaelis[1]) über die Thionylamine haben so interessante Resultate ergeben, dass es nahe lag zu versuchen, ob das dem Thionylchlorid analoge Carbonylchlorid oder Phosgen in ähnlicher Weise auf substituirte Aniline einwirken würde. Es mussten sich so substituirte Cyansäureaether ergeben, von denen bis jetzt nur das Parabromphenylisocyanat bekannt war, das von Dennstedt[2]) dargestellt worden ist.

Ich studirte die Einwirkung des Phosgens auf m. Nitranilin sowie m. u. p. Bromanilin in der Hoffnung, ein nitrirtes und bromirtes Phenylcyanat zu erhalten. In der That gelang es mir auch das meta und para Bromphenylcyanat auf diesem Wege zu isoliren, ein Nitrophenylcyanat konnte ich jedoch nicht erhalten.

In Nachstehendem will ich diese Versuche kurz beschreiben.

Alle Versuche, die gehofften Cyanate nach der im Anfang dieser Arbeit erwähnten Methode von Hentschel durch Behandeln der in der Retorte geschmolzenen substituirten Aniline mit gasförmigen Phosgen zu erhalten, mussten aufgegeben werden, da jedesmal Verkohlung eintrat und nur der Diharnstoff in geringer Menge entstanden war. Einen gleichen Ausgang nahmen die Versuche, die Cyanate aus den salzsauren Salzen und Phosgen in Benzollösung durch Digeriren im Einschlussrohr zu gewinnen. Es trat zwar unter starker Salzsäureabspaltung eine Reaction ein, wiederum aber war das entstandene Product nur der Diharnstoff. Bei Versuchen, diese Harnstoffe direct durch Behandeln mit Phosgen im Einschlussrohr in die Cyanate zu zerlegen, entstanden immer nur Spuren derselben. Ich schlug deswegen eine einfachere Methode ein, indem ich den Körper in Benzol löste und dann mit gasförmigen Phosgen behandelte.

---

[1]) A. Michaelis. Ber. d. d. chem. Ges. XXIV. 745.

[2]) Dennstedt. Ber. d. d. chem. Ges. XIII. 228.

Phosgen und m. Nitranilin.

m. Nitranilin (10 g) wurden in Benzol gelöst und in die Lösung ein regelmässiger Strom von Chlorkohlenoxyd geleitet. Es trat bald eine reichliche Ausscheidung des salzsauren Salzes ein, welches an der Pumpe von dem Benzol getrennt wurde. Nach dem Abdestilliren des Benzols wurde ein krustenartig krystallisirender Körper erhalten, der seinen Schmelzpunkt in kurzer Zeit so auffallend veränderte, dass er zuerst zwischen 90 und 100° dann zwischen 135 und 140° und zuletzt erst bei 233°, dem Schmelzpunkt des Dinitrodiphenylcarbamids schmolz. Es hatte wohl in der That ein Nitrophenylcyanat vorgelegen, dieses sich aber äusserst schnell in das dimolekulare Dinitrodiphenylcarbamid umgelagert.

Dinitrodiphenylharnstoff

$$CO\begin{<}NHC_6H_4NO_2\\NHC_6H_4NO_2\end{>}$$

wird zuerst von Brückner[1]) beschrieben, der den Körper durch Entschwefeln des Dinitrosulfocarbanilids aber nicht vollständig rein erhalten hat und den Schmelzpunkt nur unbestimmt als über 100° liegend angibt. Erst Losanitsch[2]) stellte den Körper aus dem Dinitrodiphenylthioharnstoff durch Entschwefeln mit Jod rein dar und gibt den auch von mir gefundenen Schmelzpunkt bei 233° an.

Ich erhielt den Körper aus Nitranilin und Phosgen im Einschlussrohr bei 130° als feine gelbliche seidenglänzende Nadeln, die man am besten aus Nitrobenzol ganz rein erhält.

[1]) Brückner. Ber. d. d. chem. Ges., VII. 1236.
[2]) Losanitsch. ebendaselbst, XVI. 50.

Metabromanilin und Phosgen.

Verdünnt man Metabromanilin stark mit wasserfreiem Benzol und leitet durch die Lösung einen mässigen Phosgenstrom so tritt sofort eine starke Ausscheidung von salzsaurem Bromanilin ein und nach einiger Zeit ist die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrt. Mit Hilfe von wasserfreiem Benzol bringt man den Brei auf eine Saugvorrichtung und laugt noch mit mehr Benzol aus. Nach dem Abdampfen des Benzolfiltrates bleibt ein hellgelblich gefärbtes Oel zurück, welches die Augen stark zu Thränen reizt und einen intensiven an den des Wanzensekretes deutlich erinnernden Geruch besitzt. Der Körper zeigt den constanten Siedepunkt bei 220° (uncorr.) und stellt eine wasserklare schwach lichtbrechende Flüssigkeit dar. Durch seine Reaction mit Metabromanilin erweist er sich in der That als Metabromphenylcyanat. Eine Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung des Körpers als

$$C_6 H_4 Br CON$$

Bei einer Brombestimmung ergaben:
0,3788 g angewendete Substanz,
0,3598 g Bromsilber gleich,
0,153 g Brom entsprechend:

berechnet:	gefunden:
Br = 40,4 %	40,39 %

Es sei noch erwähnt, dass die Ausbeute an Cyanat bei diesem Verfahren 16,5 % des angewendeten Metabromanilins beträgt.

Metadibromdiphenylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NHC_6 H_4 Br \\ NHC_6 H_4 Br \end{cases}$$

---

[1]) Die Brombestimmung wurde nach dem Verfahren von Carius im Rohr ausgeführt.

Dieser Körper entsteht aus Metabromphenylcyanat und Metabromanilin und bildet feine weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 263° liegt. Auch entsteht dieser Körper bei dem Aufbewahren des Cyanates selbst bei vollständigem Wasserabschluss schon nach einem Tage.

Mono-m-brommononitrodiphenylharnstoff

$$CO\begin{cases} NH_m\ C_6\ H_4\ Br \\ NH_m\ C_6\ H_4\ NO_2 \end{cases}$$

entsteht aus Metabromphenylcyanat und Metanitranilin in Benzollösungen, und bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 214—215°. Der Körper ist leichtlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung des Körpers. Es ergaben:

0,4595 g Substanz bei 22° C und 763 mm Barometerdruck 49,8 cc Stickstoff.

Berechnet:	gefunden:
für $C_{13}\ H_{10}\ N_3\ BrO_3$	
$N = 12{,}50\ \%$	$12{,}32\ \%$

Monobrom-α-naphtyldiphenylharnstoff

$$CO\begin{cases} NH_m\ C_6\ H_4\ Br \\ NH\ C_{10}\ H_7 \end{cases}$$

entsteht aus Metabromphenylcyanat und α Naphtylamin in Benzollösungen, krystallisirt in feinen weissen verfilzten Nadeln, denen der Geruch des α Naphtylamins anhaftet. Der Schmelzpunkt liegt bei 250°.

Bei einer Stickstoffbestimmung ergaben:

0,1062 g Substanz bei 22° C und 758·5 mm Barometerstand 7·8 cc Stickstoff.

Berechnet:	gefunden:
für $C_{17}\ H_{13}\ N_2\ BrO$	
$N = 8{,}21\ \%$	$8{\cdot}31\ \%$

Parabromanilin und Phosgen.

Ueber Versuche mit Parabromanilin und Phosgen berichtet zuerst Sarauw[1]); dieser versuchte das Bibromcarbanilid durch Einwirkung von Phosgen auf das Diazobenzolparabromanilid darzustellen, erhielt aber neben Phenol nur so wenig Bibromcarbanilid, dass er einen anderen Weg einschlagen musste, um den Körper rein und in grösserer Menge zu gewinnen. Er behandelte Parabromanilin in Chloroform gelöst mit Phosgen und erhielt nach dem Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und Alcohol den Harnstoff analysenrein und giebt an, dass der Körper sich bei 225° ohne zu schmelzen, verflüchtig. Das Parabromphenylcyanat ist wie oben erwähnt bereits von Dennstedt[2]) aus dem Parabromcarbanilidsäureaethylester durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden.

Bei einem Versuche löste ich 10 g Parabromanilin in Benzol und behandelte die Lösung mit Phosgen, das salzsaure Salz wird in nicht so grosser Menge wie bei dem Metabromanilin ausgeschieden. Aus dem abfiltrirten Benzol krystallisirte bei dem Verdunsten ein gelblich gefärbter Körper von strahligkrystallinischem Gefüge, bei dem Zerreiben bemerkt man den stechenden Cyanatgeruch, in Benzol gelöst hat der Körper einen angenehmen pfeffermünzartigen Geruch. In Aether und Ligroin ist der Körper leicht löslich. Zur Reinigung destillirte ich nach dem Vorgange Dennstedts den Körper und erhielt den zwischen 220 und 226° übergehenden Antheil nach dem Erstarren rein weiss. Der Schmelzpunkt liegt bei 40° und bleibt das Cyanat, wenn es geschmolzen ist, längere Zeit bei dem Erkalten flüssig. Mit Parabromanilin erhitzt, liefert es den Parabromdiphenylharnstoff, der ausser von Sarauw auch von Otto[3]) aus Bromanilin und Harnstoff und von Losanitsch[4]) durch Entschwefeln des Thioharnstoffs mit Jod dargestellt worden ist.

[1]) Sarauw. Ber. d. d. chem. Ges., XV. 42.
[2]) Dennstedt. Ber. d. d. chem Ges., XIII. 228.
[3]) Otto, Ber. d. d. chem. Ges., II. 409.
[4]) Losanitsch. Ber. d. d. chem Ges., XVI. 50.

Eine Analyse bestätigte die Zusammensetzung des Körpers.

Bei der Bestimmung des Stickstoffes ergaben:

0,7678 g Substanz bei 21° C und 759 mm Barometerstand 50·3 cc Stickstoff.

Berechnet:	gefunden:
für $C_7 H_4 NBrO$	
$N = 7{,}07\%$	7,44%

Am Schlusse dieser Arbeit sei es gestattet, einen kurzen Ueberblick über die bei meinen Versuchen erhaltenen Resultate zu geben.

Bei der Darstellung der aromatischen Cyanate ist die Methode von W. Hentschel der von A. W. von Hofmann entschieden vorzuziehen.

Bei dem Behandeln von Sulfocarbanilid mit Phenylcyanat resultirt Phenylsenföl und Diphenylharnstoff.

Acetanilid gibt mit Phenylcyanat einen äusserst stabilen Körper, der wahrscheinlich ein Harnsäurederivat vorstellt[1]).

Mit den Amiden mehrbasischer organischer Säuren liefert Phenylcyanat keine Additionsproducte.

Das Phenylhydrazinaethylurethan liefert kein isolirbares Phenylhydrazincyanat. Von den Alkylhaloiden reagirt nur das Benzylchlorid mit Phenylcyanat unter Bildung des Benzylharnstoffchlorides.

Durch Einwirkung der Cyansäureaether auf verschiedene primäre und secundäre Hydrazine wurde eine Reihe primärer und secundärer Semicarbazide erhalten.

Das Orthotolylcyanat wird nach der Methode von Hentschel in zufriedenstellender Weise erhalten, dagegen konnte das Naphtylcyanat nur nach der Methode von Hofmann in grösserer Menge gewonnen werden.

Phenylcyanat gibt mit o. Toluidin den o. Tolylphenylharnstoff, mit Amidoazobenzol den Phenylazobenzolharnstoff.

---

[1]) G. Wirsing. Inaug.-Dissert., Rostock 1891.

Das Cyanat der Pseudocumylreihe erhielt ich direkt aus dem salzsauren Pseudocumidin und Phosgen.

Pseudocumylphenylharnstoff entsteht aus Pseudocumylcyanat und Anilin, analog gewann ich den Paratolylcumylharnstoff. Das Dicumylsemicarbazid stellte ich aus dem Cyanat und Pseudocumylhydrazin dar.

Das Dipseudocumylphenylbiuret entsteht aus dem Dipseudocumylharnstoff und Phenylcyanat.

In der Hoffnung substituirte Cyansäureaether zu erhalten, studirte ich die Einwirkung des Phosgens auf Metanitranilin, Metabromanilin und Parabromanilin. Das Nitrophenylcyanat scheint frei nicht existenzfähig zu sein.

Das Metabromphenylcyanat ist eine bei 220° C. siedende Flüssigkeit; das Parabromphenylcyanat dagegen ein fester, bei 40° schmelzender Körper.

Als Derivate der substituirten Cyansäureaether stellte ich den Dinotrodiphenylharnstoff, den Metadibromdiphenylharnstoff, den Monometabrommononitrodiphenylharnstoff, den Monobrom-α-naphtyldiphenylharnstoff dar.

Diese Arbeit wurde im Winter-Semester 1888 auf Anregung und unter Leitung des Herrn Dr. B. Kühn in Berlin begonnen und im Laufe des Winter-Semesters 1890 und des Sommer-Semesters 1891 im Laboratorium der Grossherzoglichen Landesuniversität zu Rostock unter der Leitung des Herrn Professor Dr. Michaelis vollendet. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Kühn sowohl für sein unausgesetztes Interesse, das er mir bei dem Beginn der Arbeit entgegenbrachte, als auch ganz besonders Herrn Professor Dr. Michaelis für seinen gütigen Rath und die liebenswürdige Hülfe, die mir derselbe bei der Vollendung dieser Arbeit stets bewiesen, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Vita.

Natus sum Maximilianus Adolphus Augustus Hugo Richter, die IX mensis Jul. a. h. s. LXIII Berolini patre Maximiliano, cuius mortem praematuram valde lugeo, matre Hedwigia e gente Minckert. Fidem confiteor evangelicam. Primordiis litterarum imbutus Berolini in schola privata, cui praeerat Dr. Tappe, vere anni LXXI pater Gymnasio, cui a Friderico rege nomen est erudiendum me tradidit; nonnullis annis post ad Gymnasium Humboldtianum transii denique per tria semestria privatis studiis sub auspiciis Dr. Hans Spatzierii ill. me dedidi, ut maturitatis examen superarem. Aprili mense LXXXIII in Polytechnico Berolinensi deinde Octobri mensi eiusdem anni civibus almae matris Berolinensis adscriptus per octo semestria in studia chemica physica, philosophica, incubui. Postquam per tres annos artem chemicam in urbibus Querfurt, Ermsleben, Gommern exercui, ab Januario mense LXXXXI civibus almae matris Rostochiensis adscriptus studiis me dedi chemicis physicis mineralogicis.

Scholis et exercitationibus interfui virorum illustrissimorum Berolini:

Consentius, Degener, Gabriel, Hayduck, de Helmholtz, Herzfeld, Hörmann, König, Kossel, Landolt, Lasson, Märcker, Orth, Paalzow, Paulsen, Rüdorff, Schotten, Sell, Spatzier, Tiemann, Tschirch, Will, Wittmack.

Rostochiae:

Geinitz, Matthiessen, Michaelis, de Stein.

Quibus omnibus praeceptoribus ornatissimis de studiis meis optime meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.